

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

M. HENRI ROSSET

1^{re} THÈSE. — *Contribution à l'étude de la Miscibilité.
Nouvelles méthodes de Dosage.*

2^e THÈSE. — *Proposition donnée par la Faculté.
Combinaisons de l'Azote avec les Métaux.*

SOUTENUES LE 23 DÉCEMBRE 1921 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN.

Président : M. GUNTZ

Examineurs { M. BOURION
M. VAVON

GÉRARDMER

IMPRIMERIE GASTON REMY

1921

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

M. HENRI ROSSET



1^{re} THÈSE. — *Contribution à l'étude de la Miscibilité.
Nouvelles méthodes de Dosage.*

2^e THÈSE. — *Proposition donnée par la Faculté.
Combinaisons de l'Azote avec les Métaux.*

SOUTENUES LE DÉCEMBRE 1921 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN.

Président : M. GUNTZ

Examineurs { M. BOURION
 { M. VAVON

GÉRARDMER

IMPRIMERIE GASTON REMY

1921

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. PETIT

Assesseur : M. GAIN

Professeurs honoraires :

MM. HALLER, BLONDLOT, CARTAN, BLAISE,
LE MONNIER, THOULET, MULLER

Chargé de cours honoraire :

M. MILLOT

Professeurs :

MM. PETIT . . .	Chimie Agricole.
VOGT . . .	Mathématiques appliquées.
GUNTZ . . .	Chimie Minérale.
CUÉNOT . . .	Zoologie.
MINGUIN . . .	Chimie.
GAIN . . .	Botanique.
GUTTON . . .	Physique.
GUYOT . . .	Chimie tinctoriale (en congé).
HUSSON . . .	Mécanique rationnelle.
MAUDUIT . . .	Électrotechnique.
N... . .	Géologie.
LEAU . . .	Calcul différentiel et intégral.
BOURION . . .	Chimie physique et Electro- chimie.
DARMOIS E. . .	Physique.
VAVON . . .	Chimie organique.
TRAVERS . . .	Chimie industrielle.
N.	Minéralogie.
DARMOIS G. . .	Analyse supérieure.
BOUIN . . .	Zoologie appliquée.
CROZE . . .	Physique.
GRUMBACH . . .	Physique.

Chargés de Cours :

MM. COURTOT . . .	Chimie appliquée à la teinture.
JOLY . . .	Géologie.
LONGCHAMBON . . .	Minéralogie.

Maîtres de Conférences :

MM. MOREAU . . .	Botanique.
MENTRÉ . . .	Mécanique appliquée.

Secrétaire : M. BERTRAND

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR LOUISE

PROFESSEUR HONORAIRE

DE LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

Respectueux hommage

H. ROSSET.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555804_0037

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION

A

L'ÉTUDE DE LA MISCIBILITÉ

Nouvelles Méthodes de Dosage

INTRODUCTION

M. le Professeur Louïse ⁽¹⁾ a préconisé, pour l'identification de certains produits commerciaux et de leurs falsifications, une nouvelle méthode d'analyse, fondée sur l'emploi de courbes de miscibilité, donnant la température de la disparition de la surface de séparation de certains mélanges liquides. J'ai appliqué cette méthode au dosage de diverses substances, créant ainsi des procédés nouveaux, d'une grande précision et d'une technique facile.

(1) Louïse. — Comptes-rendus de l'Académie des Sciences (1907 T. 145 - 1909 T. 149).

Louïse. — Analyse des huiles servant à l'alimentation (Annales des Falsif. 1910).

Louïse. — Analyse des graisses, beurres, margarines etc. (id. 1911).

D'autres observateurs, ayant déjà obtenu, par l'étude de la miscibilité, des résultats intéressants, je crois devoir, avant d'exposer mes recherches personnelles, faire un historique de ces travaux.

Que M. le Professeur Louïse, dont je fus l'assistant dans ses travaux sur la Miscibilité, veuille bien agréer l'hommage de cette thèse.

Je prierai d'autre part, M. le Professeur Guntz, Directeur de l'Institut Chimique de Nancy et MM. les Professeurs Bourion et Vavon de bien vouloir agréer l'expression de ma gratitude, pour le bienveillant intérêt, qu'ils ont témoigné à mon travail.

PREMIÈRE PARTIE

La Miscibilité.

Un grand nombre de liquides, chimiquement définis, ne se dissolvent mutuellement qu'en partie, et donnent des *mélanges doubles*.

Ces différents phénomènes ont été étudiés par Alexieff⁽¹⁾, Nernst⁽²⁾ et Rothmund⁽³⁾ principalement dans le cas du mélange eau et éther, eau et sulfure de carbone, sulfure de carbone et alcool méthylique.

De leurs travaux, il résulte⁽⁴⁾, qu'à chaque température correspond, dans le mélange double, une solubilité bien déterminée de l'un des liquides dans l'autre et inversement.

La solubilité réciproque augmente le plus souvent avec la température et, pour une certaine température, les deux solutions deviennent identiques; c'est-à-dire, que la miscibilité devient complète. Quelquefois cependant, les deux solubilités diminuent à mesure que la température s'élève, ou quelquefois l'une augmente, l'autre diminue.

(1) Alexieff. — Wied. Ann. 28-305 (1888).

(2) Nernst. — Ztschr-Physik-Chem 6-49 (1890).

(3) Rothmund. — id. 26-433 (1898).

(4) Nernst. — Traité de Chimie Physique.

Pour deux liquides à solubilité réciproque limitée, l'équilibre est atteint, quand ils se sont dissous mutuellement, jusqu'à saturation. La vapeur émise par chacune des deux couches a la même pression et la même composition ; car, une différence de composition de la vapeur émise, ne saurait correspondre à un état d'équilibre.

La pression partielle, de chacun des deux constituants, doit toujours être plus faible, que celle, qu'aurait le même dissolvant pur ; puisque chacun d'eux éprouve une diminution de tension en dissolvant l'autre.

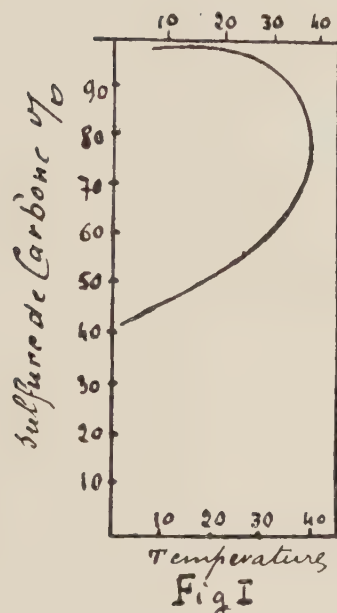
Si l'on dissout une troisième substance dans un des liquides, qui ne se dissolvent que partiellement, la solubilité de ceux-ci, vis-à-vis, l'un de l'autre, diminue suivant des lois simples déterminées.

En ce qui concerne, le mélange sulfure de carbone et alcool méthylique, Rothmund donne la courbe suivante (fig. 1), dont la branche supérieure représente la composition du sulfure de carbone saturé d'alcool méthylique, et la branche inférieure, la composition de l'alcool méthylique saturé de sulfure de carbone.

A 40°,5 les deux branches se raccordent, au-dessus de cette température les liquides sont miscibles en toutes proportions.

En général, pour les couples de liquides étudiés, la marche est la même, que celle indiquée par la figure 1.

La température critique de dissolution ou température de miscibilité, peut être déterminée avec facilité et précision ; l'ordonnée, qui correspond à la tem-



pérature critique de dissolution, et qui indique la composition, pour laquelle les deux solutions deviennent identiques, peut être obtenue avec certitude par interpolation. La détermination directe de cette composition est moins simple, puisqu'elle varie rapidement au voisinage du point critique de dissolution.

M. le Professeur Louise ⁽¹⁾ a étudié le mélange double formé d'acétone et d'huile de colza.

Si à la température ordinaire, on ajoute peu à peu de l'acétone à une quantité déterminée d'huile, on peut

(1) Louise. — Comptes-Rendus 1907, T. 145.
1909, T. 149.

observer différentes phases : tout d'abord le mélange est limpide et l'acétone semble se dissoudre dans l'huile ; puis, lorsque la proportion d'acétone a atteint une certaine valeur, le mélange se trouble et se sépare bientôt en deux couches, qui, par le repos, sont parfaitement limpides ; enfin, la proportion d'acétone augmentant toujours, la couche inférieure diminue graduellement et, il arrive un moment précis, où les deux couches se confondent en un seul liquide homogène, qui ne change plus d'aspect par de nouvelles additions d'acétone.

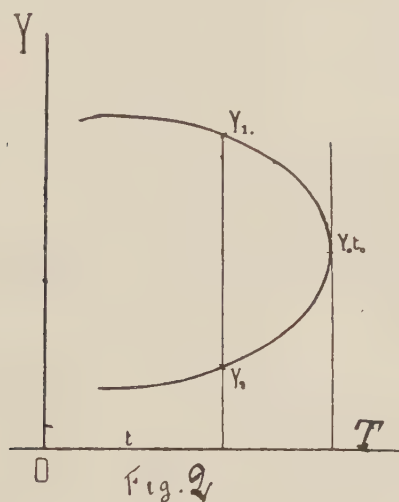
Considérant le mélange huile et acétone, quand il est séparé en deux couches à une température t , désignons par y_1 et y_2 les poids d'huile contenus dans un gramme des liquides constituants, respectivement les deux couches, l'expérience montre, que ces nombres sont constants, quand on continue à ajouter de l'acétone, les deux couches étant séparées.

Si la température s'élève, les valeurs de ces deux nombres se modifient et se rapprochent l'une de l'autre, et, à une température déterminée $y_1 = y_2$. La température s'élevant encore, le mélange reste indéfiniment homogène.

Ces phénomènes se retrouvent, du reste, dans beaucoup d'autres cas, avec certains alliages, comme ceux de nickel ou de plomb, au-dessus de 1365° .

La courbe représentant graphiquement le phénomène, en prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées les poids d'huile y_1 et y_2 , est unique pour un mélange de deux liquides et si, l'un des liquides, l'acétone par exemple, reste toujours identique

à lui-même, cette courbe (fig. 2) caractérisera, comme l'a montré M. Louÿse, l'autre liquide.



L'expérimentateur sera obligé de déterminer les poids y_1 et y_2 pour les différentes valeurs de t , opération délicate et assez longue. M. Louÿse prend de préférence des poids variables d'huile, auxquels il ajoute un volume constant d'une même acétone. La température, à laquelle le mélange double se produit, est alors déterminée. Son apparition se traduit par un trouble et sa disparition, qui est subite, par l'éclaircissement, qui est subit aussi, très facile à saisir.

Ce point de trouble, apprécié par un thermomètre gradué au $1/10$, porte le nom de point ou température de miscibilité. L'ensemble des points de miscibilité constitue une courbe de miscibilité.

M. Louïse admet que la courbe donnée par le mélange double est une parabole représentée par

$$(y - y_0)^2 = 2 p (t_0 - t).$$

On passe de cette équation à celle de la courbe de miscibilité en remarquant que :

$$y = \frac{P}{P + \pi}$$

P représentant les poids variables d'huile et π le poids du volume constant d'acétone choisi.

La courbe de miscibilité est dès lors représentée par :

$$t = t_0 - \frac{1}{2 p} \left(\frac{P}{P + \pi} - y_0 \right)^2$$

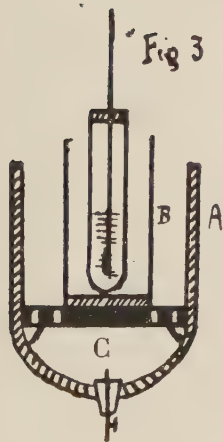
Cette courbe est du 3^e degré, on prendra les valeurs de P comme abscisses et les valeurs de t comme ordonnées. Les parties de courbes correspondant à des valeurs positives de P seront les seules intéressantes.

Détermination des Températures de Miscibilité

Appareils.

La détermination de la température de miscibilité se fait au moyen des appareils suivants, imaginés par M. Louïse et, construits, sous forme d'un nécessaire complet, par la Maison Lequeux de Paris.

Appareil pour les températures basses: (Fig. 3).



Il se compose : 1°) d'un récipient métallique A de forme cylindro-conique entouré de feutre. Il porte à la partie inférieure un robinet pour l'écoulement des eaux, provenant du mélange réfrigérant, qu'il contiendra en cours d'expérience.

2°) d'un récipient métallique B, de forme cylindrique pouvant s'introduire dans le premier. Ce récipient, intérieur mobile, porte un fond C d'un diamètre, à peu près égal à celui du cylindre extérieur, et vient se poser sur des butoirs spéciaux soudés à celui-ci.

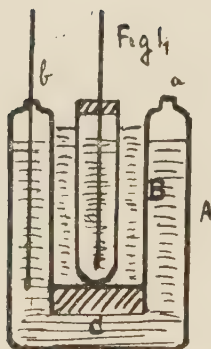
La partie annulaire de ce fond est percée de

petits trous, par lesquels vient s'égoutter l'eau du mélange réfrigérant, qu'elle supporte.

3°) d'un thermomètre sensible au $1/10$ de degré, dont l'échelle se trouve dans les limites de température convenables.

4°) d'une série de gros tubes à essai en verre mince.

Appareil pour les températures élevées. (Fig. 4).



Il se compose : 1°) d'un récipient métallique de forme cylindrique A, fermé aux deux extrémités, reposant sur un support de bec Bunsen.

2°) d'un récipient cylindrique B, sondé à la partie supérieure de A, qui porte deux tubulures : l'une a, pour le dégagement possible des vapeurs de la valvoline contenue dans l'espace annulaire C, l'autre b, pour le passage d'un thermomètre ordinaire. Dans la partie cylindrique B, on met du pétrole ordinaire.

Technique.

La détermination des températures de miscibilité et, par suite celle des courbes correspondantes, s'opère en introduisant dans les tubes à essai, indiqués plus haut, les doses convenablement choisies, exactement

pesées ou mesurées, des liquides constituant le mélange double ; on obtient soit un liquide limpide, qu'il faudra refroidir, soit un liquide trouble, qu'il faudra chauffer.

Le tube est fermé par un bouchon de liège, muni du thermomètre approprié.

Pour les températures basses, on refroidit ce tube dans l'appareil spécial en le plaçant en B, en l'agitant de temps à autre, on note la température, à laquelle le mélange se trouble.

Pour les températures élevées, on chauffe jusqu'à vers 60°, par un bec Bunsen, l'appareil indiqué, on placera le tube à essai en B, jusqu'à ce que son contenu devienne limpide. On abaissera graduellement sa température (soit en l'agitant à la température ambiante, soit par introductions successives dans de l'eau ou autre liquide froid) jusqu'à ce qu'il se trouble ; on note cette température.

Pour préciser, je donnerai le mode opératoire détaillé pour le cas particulier huile et acétone.

On dispose un mélange réfrigérant de glace et de sel ou autre, entre les deux récipients de l'appareil décrit, et on pèse dans les gros tubes à essai en verre mince, des poids différents de l'huile à étudier. Pour obtenir le point de miscibilité, correspondant au poids P de l'un de ces tubes, on ajoute, à ce poids d'huile, une quantité constante, soit 20 cmc d'acétone et on ferme le tube avec un bouchon de liège traversé par le thermomètre, dont le réservoir plonge dans le liquide.

Le tube, ainsi préparé et renfermant le mélange

(huile et acétone). parfaitement limpide est porté dans le cylindre extérieur. On a eu soin de mettre un peu d'alcool dans ce dernier, de façon à faciliter les échanges thermiques entre le mélange réfrigérant et le tube à mélange double.

Ce dernier, soumis au refroidissement, se trouble bientôt, au moment, où les deux liquides se séparent. On retire alors le tube de son bain d'alcool, en rendant le liquide trouble, homogène, par le renversement alternatif du tube. Il arrive un moment, où le liquide s'éclaircit subitement ; en faisant le lecture du thermomètre, au moment précis, où ce phénomène se produit, on a la température t , qui correspond au point de miscibilité du mélange obtenu avec le poids P d'huile.

Cette opération que l'on peut renouveler, s'il est besoin, dure à peine quelques minutes.

En faisant la même opération avec les autres tubes, renfermant des poids P d'huile différents, on aura la courbe de miscibilité de l'huile à étudier.

Cette opération exige au plus une demi-heure. La construction d'une courbe, relative à un produit déterminé, ne nécessite généralement que l'emploi d'une seule prise du liquide type (acétone par ex.), à laquelle, on ajoute, après chaque détermination, des doses successives du liquide à identifier en ayant soin de refroidir légèrement le tube, pour éviter des pertes par volatilité.

Identification des Huiles d'Alimentation et des Matières Grasses.

Sans entrer dans le détail des méthodes d'analyse, couramment employées, pour les huiles, j'indiquerai cependant, l'indice de Crismer ou température critique de dissolution des huiles et des matières grasses, avec un alcool à titre déterminé.

Les méthodes officielles, pour les Laboratoires du Service de la Répression des Fraudes, prescrivent le mode opératoire suivant :

« Sur un petit tube de verre, ayant environ 8 cm de long et 1 cm de diamètre, tracer deux traits correspondant respectivement aux hauteurs occupées par un et trois cmc de liquide. Ce tube étant bien sec et propre, y verser de l'huile ou du beurre fondu et limpide, jusqu'au trait correspondant à un cmc, puis de l'alcool absolu du commerce, de densité connue et voisine de 0,7967, jusqu'au second trait. Fermer le tube par un bouchon, laissant passer en son centre, un thermomètre gradué en $1/5$ de degré et, à réservoir aussi petit que possible ; s'assurer que le thermomètre ne touche en aucun point les parois et, que son réservoir est entièrement immergé dans le liquide.

Chauffer ce tube à la flamme d'une veilleuse d'un bec Bunsen, en l'agitant doucement de haut en bas et de bas en haut, jusqu'à ce que son contenu soit devenu homogène et limpide. Ecarter alors le tube de la source de chaleur et continuer à l'agiter, jusqu'à ce que son contenu se trouble. Noter la température correspondante. Réchauffer à nouveau le tube pour observer une

seconde fois le trouble et vérifier le premier nombre obtenu, qui indique la température de trouble T.

Au moyen d'une pipette étroite, prélever deux cmc de la matière grasse, y ajouter 20 cmc d'alcool absolu, quelques gouttes de phénolphtaléine et titrer l'acidité avec de la potasse alcoolique au vingtième normale. Si N est le nombre de cmc d'alcali employé, la température critique de dissolution sera $T + N$.

Si l'alcool employé est à une densité voisine ; mais différente de 0,7967, on peut passer du nombre observé à celui, qu'aurait fourni l'alcool de densité 0,7967, en tenant compte, que chaque accroissement de 0,001 de densité diminue la température de trouble de 0°186.

NOTA. — La détermination de la densité de l'alcool se fait commodément en prenant la température critique en fonction d'un pétrole préalablement étalonné, au moyen d'alcool éthylique anhydre et pour lequel une courbe de correspondance doit être établie ».

Les Indices de Crismer sont :

pour le beurre pur	une moyenne de	54
» l'oléomargarine	»	78
» le beurre de coco	»	27
» le saindoux	»	78
» les huiles végétales	»	70 à 86

M. Louise a essayé d'arriver, par la méthode des courbes de miscibilité, à une identification plus rigoureuse des huiles et des matières grasses (1). Les huiles servant à l'alimentation (huiles d'olive, de coton, de sésame et d'arachide) donnent facilement le mélange double avec l'acétone.

(1) Louise. — Annales des Falsifications, Juin 1911.

En partant d'un volume fixe de 20 cmc d'acétone et des poids variables d'huile, il est aisé de construire les courbes de miscibilité correspondantes.

Dès ses premiers essais, M. Louïse vit la grande influence, qu'avaient sur la température de miscibilité, les traces d'eau accompagnant toujours les huiles commerciales et le degré d'hydratation de l'acétone, même s'il est dû à la vapeur d'eau de l'atmosphère.

Il était donc indispensable d'opérer avec de l'huile sèche et de l'acétone toujours identique à elle-même.

L'huile à étudier est, s'il y a nécessité, filtrée à la température de 15° pour séparer les glycérides, dont le point de solidification est inférieur à cette température et elle est abandonnée pendant trois jours, sous épaisseur de 1 cm environ, dans le vide en présence d'acide sulfurique. La dessication à l'étuve altère la composition de l'huile, peut-être en raison même de l'eau, qu'elle renferme primitivement.

L'acétone est débarrassée tout d'abord d'un excès d'eau, par agitation avec du carbonate de soude calciné, filtrée rapidement, puis distillée dans un ballon surmonté d'une allonge renfermant du carbonate de soude sec. On recueille le produit passant à 56 - 57°, sous pression atmosphérique ; on arrive ainsi à une très grande dèshydratation de l'acétone.

Il est nécessaire de fixer la constance de cette acétone et de pouvoir la comparer à d'autres acétones obtenues de la même façon ; mais pouvant avoir des teneurs en eau légèrement différentes. Il faut donc établir sa courbe de miscibilité.

Parmi les produits, qui donnent le mélange double avec l'acétone, M. Louïse a trouvé que le mélange acétone et pétrole (pétrole distillant à 210-215°) était le plus sensible, quant aux températures de miscibilité, pour des variations très minimes du degré d'hydratation.

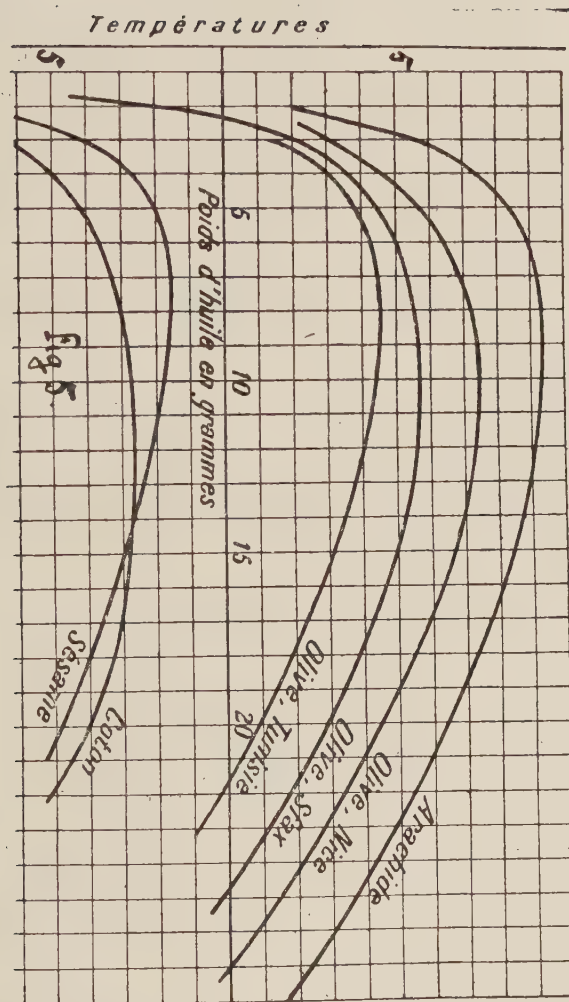
Le pétrole pouvant être étalonné au moyen d'alcool éthylique anhydre ou de titre voisin ; mais exactement déterminé, ainsi que l'indique, pour l'indice Crismer, la méthode d'analyse des laboratoires des Fraudes.

Notons, que si ce pétrole distillant à 210-225° n'est qu'un mélange et non un composé défini, il donne avec un alcool à titre déterminé et voisin de l'alcool absolu, une courbe de miscibilité toujours identique à elle-même et différant notablement des courbes obtenues avec d'autres portions de la distillation.

Il peut donc constituer une pétrole type permettant de déterminer, par les températures de miscibilité, une acétone type, d'un degré d'hydratation toujours le même.

La courbe alcool et pétrole fut construite avec un volume constant de pétrole, soit 20 cmc, et des volumes croissants d'alcool absolu ; avec le type de pétrole adopté, 10 cmc d'alcool, en particulier, donnent une température de miscibilité de + 4°g.

La courbe Pétrole et Acétone est construite avec un volume constant d'acétone, soit 20 cmc et des volumes croissants de pétrole ; avec le type d'acétone adopté, 10 cmc de pétrole type, en particulier, donnent une température de miscibilité de + 1°.



Les courbes ci-contre (fig. 5) traduisent les résultats obtenus par M. Louïse sur des produits identiques,

comprenant neuf échantillons d'huile d'olive et deux échantillons des huiles de sésame, de coton, d'arachide.

Les courbes, correspondant respectivement à divers échantillons d'une même espèce d'huile, sont à peu près parallèles, dans la partie rectiligne de la courbe et très rapprochées les unes des autres. La figure 5 montre les différences obtenues par les diverses variétés.

Les courbes, correspondant à des mélanges de ces diverses huiles, viennent se placer entre les courbes des huiles isolées.

M. Louïse a appliqué cette méthode à beaucoup d'autres corps non liquides et en particulier aux corps gras, qui, à la température ordinaire, sont solides ou butyreux, comme les graisses, beurres, margarines, végétalines etc.

En pareil cas, il suffit de dissoudre le corps gras dans un mélange double convenablement choisi ; on a ainsi une sorte de mélange triple, dont les constantes pourront servir à caractériser le corps gras, si l'on suppose, que le mélange double, dans lequel il a été dissous, reste toujours identique à lui-même.

Comme pour le mélange double, les températures de miscibilité du mélange triple correspondent à son passage de l'homogénéité à l'hétérogénéité ou inversement.

Pour les beurres et les margarines, le mélange double à réaliser devait satisfaire aux conditions suivantes :

1^o) donner, quand il est additionné du corps gras, des températures de miscibilité assez élevées, pour que

d'une part, ce corps y reste dissous en totalité et pour que d'autre part, le mélange double considéré isolément y garde son homogénéité.

2°) la tension de vapeur du liquide doit être assez faible, pour que celle-ci ne soulève pas le bouchon, qui obture l'appareil.

3°) les températures de miscibilité devaient se trouver dans des limites telles, que la lecture du thermomètre, soit pratiquement possible.

Le mélange double, préconisé par M. Louïse, est constitué par l'aniline et le pétrole type déjà défini. L'aniline purifiée par distillation doit être telle, que 10 cmc de pétrole type + 5 cmc d'aniline donnent + 69° et 10 cmc de pétrole avec 10 cmc d'aniline donnent + 72°.

Préparation du corps gras.

Le corps gras était fondu à la température de 50° environ et filtré, de façon à ne recueillir, que la partie grasse proprement dite et parfaitement limpide, que l'on sèche dans le vide sur l'acide sulfurique.

La détermination des températures de miscibilité se fait dans l'appareil pour températures élevées, représenté par la figure 3.

10 gr. de matière grasse desséchée, sont pesés exactement, dans l'un des gros tubes à essai ; on leur ajoute 10 cmc de pétrole type, puis des volumes croissants d'aniline, mesurés avec une pipette de précision.

Pour chaque addition d'aniline, on prend le point de miscibilité. A cet effet, le tube chargé comme il

vient d'être dit (fermé par un bouchon muni du thermomètre) est placé dans le récipient intérieur.

On élève alors la température de la valvoline, jusqu'à ce que l'on obtienne un liquide parfaitement homogène (il se produit vers 45°). On retire alors le tube de l'appareil et après l'avoir essuyé, on le soumet au refroidissement lent, en maintenant son contenu homogène par le renversement alternatif du tube. Il arrive un moment, où le liquide se trouble subitement ; en faisant la lecture du thermomètre, au moment précis où le phénomène se produit, on a la température de miscibilité du mélange.

Cette opération, que l'on peut renouveler, s'il est besoin, dure à peine quelques minutes ; en faisant la même opération, avec d'autres volumes d'aniline, on obtiendra la courbe caractéristique de la matière grasse à expérimenter.

Tous les points de miscibilité sont très nets entre les limites correspondant aux portions des courbes indiquées par la figure 6.

Elle montrent que tous les beurres⁽¹⁾ donnent des courbes de même forme, rapprochées les unes des autres. Les courbes extrêmes, qui limitent le groupe, diffèrent seulement par un écart de deux degrés.

Les margarines, elles, se groupent également entre deux courbes limites et se séparent, de celles des beurres, par une différence de 8° environ.

Les végétales ont donné des courbes concor-

(1) Les différents produits expérimentés étaient d'origine connue et provenaient de diverses régions de la France, ils avaient été très obligeamment adressés par les Inspecteurs du Service de la Répression des Fraudes.

Essences de Térébenthine

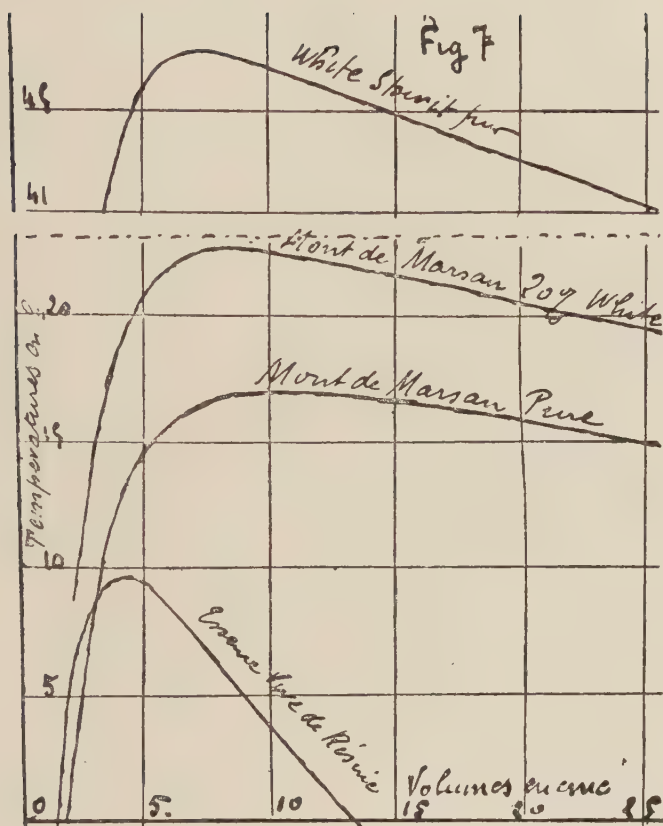
La caractérisation et la différenciation des essences de térébenthine se fait avec la plus grande facilité au moyen des courbes de miscibilité⁽¹⁾. Les éthers de pétrole, appelés White Spirit, et les essences vives de résine, qui servent ordinairement à leur falsification, donnent des températures de miscibilité très éloignées de celles des produits purs et même des courbes d'allures différentes.

L'acétone, l'alcool absolu, l'aniline donnent avec l'essence de térébenthine des mélanges doubles. M. Louïse a choisi l'aniline en raison de la grande netteté, qu'elle donne aux déterminations de température de miscibilité.

Les courbes représentatives, données par la figure 7, sont obtenues avec 10 cmc d'aniline type (défini précédemment) et des volumes variables d'essence, de White Spirite ou de résine. Elles montrent les grandes différences, qui existent entre les divers produits étudiés et la différence est telle, pour le White Spirite, que sa courbe ne peut être représentée à la même échelle dans les limites de la figure.

(1) Louïse. — Comptes-Rendus 1910, T. 150.

M. le Professeur Vèze a publié à la même époque au Bulletin de la Société Chimique de Bordeaux des résultats analogues, confirmant ceux de M. Louïse.



J'ai détaillé, un peu longuement, la technique des déterminations des températures de miscibilité et j'ai, en outre, souligné les différences de ce mode opératoire et de ceux voisins, suivis par d'autres expérimentateurs ; car, c'est précisément celui, que j'ai utilisé, au cours de mes recherches personnelles, dont je vais maintenant aborder l'exposé.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE I

Essais des Pétroles et des Essences de Pétrole.

J'ai d'abord utilisé les courbes de miscibilité pour l'identification des pétroles, des essences de pétrole et des carbures benzéniques. Mes premiers résultats furent publiés en 1913-1914 ⁽¹⁾ et l'étude approfondie de cette question, fort intéressante au point de vue industriel, fut interrompue par la guerre, que j'ai faite, jusqu'à la fin, en qualité de combattant.

Durant cette période, divers expérimentateurs ont poursuivi des recherches dans cet ordre d'idée, en vue de leur application à la chimie de guerre.

MM. Chavanne et Simon ont publié les résultats de leurs travaux en plusieurs notes parues aux Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences ⁽²⁾ sur la température critique de dissolution des carbures acycliques, des carbures cycliques et préconise, une méthode d'analyse des essences de pétrole, par un procédé analogue à celui, qu'offre l'emploi des courbes de miscibilité.

J'exposerai d'abord mes recherches et ensuite les

(1) Rosset. — Annales de Chimie Analytique, T. 18, p. 280.

(2) Chavanne et Simon. — Comptes-Rendus, 1919.

travaux de MM. Chavanne et Simon, puisqu'ils sont postérieurs à mes publications.

Pétroles

Parmi les nombreux liquides, donnant le mélange double avec les pétroles, j'ai choisi l'acétone type, défini par M. Louïse, autant pour les phénomènes de miscibilité très nets, qu'elle donne avec ces liquides et les températures pratiquement réalisables, qu'elle exige, que pour ne pas augmenter le nombre des liquides types, nécessaires, pour résoudre des problèmes nettement différents.

La préparation de l'acétone type avait toujours été au cours de ma collaboration avec M. Louïse, une question très délicate ; souvent l'acétone obtenue, dans les conditions indiquées, n'avait pas les caractéristiques absolues du type et donnait des températures de miscibilité, soit supérieures, soit inférieures, à celles de ce dernier. Différences très minimes, il est vrai, dues au degré d'hydratation ; mais qui exigeaient toutefois une nouvelle purification.

J'ai pu remédier à cet inconvénient, en préparant l'acétone type, au moyen d'un mélange convenable d'acétones, ayant des températures de miscibilité très peu différentes les unes des autres.

Prenons, par exemple, deux acétones donnant avec le pétrole type, l'une + 0°2 et l'autre + 3°7, au lieu de + 1°. Les proportions à prendre de chacune d'elles, pour réaliser le produit type, seront données par l'équation suivante :

$$x \times 0,2 + y \times 3,7 = (x + y) 1$$

$$x + y = 10 \text{ cmc}$$

x représentant les quantités (volumes) nécessaires du produit donnant + 0°2 et y celles du produit donnant + 3°7.

L'expérience a toujours montré, que l'on pourrait réaliser l'acétone type, par mélanges, moyennant cette règle d'additivité.

Mes premières expériences sur les pétroles ont porté sur des échantillons qu'avait bien voulu m'adresser le regretté M. Kien, Directeur des Etablissements Deutsch de la Meurthe et dénommés Pétrole Pensylvanie n° 11, Pétrole Américain, Pétrole de Pensylvanie n° 2, mélange 7, Pétrole russe Z et Pétrole russe Grosnac.

Chacun de ces produits était desséché sur le chlorure de calcium fondu, jusqu'à ce que l'alcoolate de baryte indiquât une déshydratation complète.

Les températures de miscibilité étaient déterminées en prenant 20 cmc d'acétone type et des volumes successifs de pétrole, mesurés à la pipette Baudin.

Les résultats obtenus, indiqués ci-contre, montrent de notables différences entre les pétroles d'une même origine, la méthode des courbes de miscibilité est donc des plus sensibles pour ces produits.

De plus, les pétroles américains donnent, pour les températures de miscibilité, des valeurs positives, tandis que les pétroles russes donnent des valeurs négatives. La différenciation est donc des plus nettes.

Températures de Miscibilité des Pétroles.

Pétrole Pensylvanie 11

20 cmc acétone	+	3 cmc pétrole	=	+ 7°4
»		4	»	12°2
»		5	»	14°9
»		6	»	17°0
»		7	»	18°5
»		9	»	19°9
»		10	»	20°4
»		15	»	21°0
»		20	»	21°2
»		25	»	21°4
»		30	»	21°5

Pétrole Américain 1

20 cmc acétone	+	5 cmc pétrole	=	+ 1°0
»		6	»	3°4
»		7	»	4°5
»		9	»	5°8
»		12	»	6°2
»		15	»	6°0
»		20	»	5°4
»		25	»	4°6
»		30	»	4°2

Pétrole Pensylvanie 2

20 cmc acétone	+	5 cmc pétrole	=	+ 0°4
»		6	»	2°4
»		7	»	2°0
»		9	»	3°4
»		10	»	4°0
»		12	»	4°3
»		15	»	4°5
»		20	»	4°2
»		25	»	4°0
»		30	»	4°0

Mélange Pétrole 7

20 cmc acétone	+	6 cmc pétrole	=	— 5°
»		8	»	— 2°6
»		10	»	— 1°2
»		13	»	— 0°6
»		15	»	— 0°6
»		17	»	— 0°7
»		20	»	— 1°0
»		25	»	— 1°2

Pétrole Russe

20 cmc acétone	+	8 cmc pétrole	=	— 6°5
»		10	»	— 4°8
»		13	»	— 3°4
»		15	»	— 3°2
»		17	»	— 3°2
»		20	»	— 3°2
»		25	»	— 3°1
»		30	»	— 3°0

Pétrole Russe Grosnac

20 cmc acétone	+	10 cmc pétrole	=	— 9°
»		15	»	— 8°
»		20	»	— 8°4
»		25	»	— 8°8
»		30	»	— 9°

Identification des Essences de Pétrole.

Dans l'identification des essences, les différences entre les divers produits sont moins nettes ; mais leurs températures de miscibilité sont très éloignées de celles des pétroles, beaucoup plus basses, et, à tel point, qu'elles nécessitent, pour être pratiques, une acétone d'un degré d'hydratation plus élevé, que celui du type, de façon à relever la température de miscibilité. Cette acétone est obtenue en additionnant 100 cmc d'acétone type et 4 gr. d'eau distillée.

Les échantillons d'essence de pétrole m'avaient été, eux aussi, fournis par M. Kien, qui voulait bien témoigner quelque intérêt à mes recherches.

Leur déshydratation fut faite, comme celle des pétroles.

J'ai déterminé les températures de miscibilité en prenant 20 cmc de l'acétone humidifiée et des volumes croissants des diverses essences ; mes résultats montrent encore une différenciation, suffisamment nette, entre les essences d'origine Russe, d'origine Roumaine et d'origine Américaine.

Essence Russe

20 cmc acétone	+	4 cmc essence	=	— 5°4
»		5	»	— 1°5
»		6	»	+ 1°8
»		7	»	+ 5°0
»		8	»	+ 7°8
»		10	»	+ 19°5

Essence Roumaine

20 cmc acétone	+	6 cmc essence	=	— 5°1
»		7	»	— 1°7
»		8	»	+ 1°5
»		9	»	+ 6°3
»		10	»	+ 16°5

Essence Américaine M

20 cmc acétone	+	5 cmc essence	=	— 7°0
»		6	»	— 3°5
»		7	»	0°0
»		8	»	+ 3°4
»		9	»	+ 8°3
»		10	»	+ 17°0

Essence Américaine 76

20 cmc acétone	+	6 cmc essence	=	— 4°5
»		7	»	— 1°3
»		8	»	+ 2°0
»		9	»	+ 7°4
»		9,5	»	+ 11°4

Mélange		Essence	
20 cmc acétone	+	4 cmc essence	= — 7°5
»		5	» — 3°2
»		6	» 0°
»		7	» + 3°
»		8	» + 5°8
»		9	» + 10°3
»		10	» + 17°5

Identification des Carbures Benzéniques.

J'ai trouvé ⁽¹⁾, que les carbures benzéniques (benzène, toluène, xylènes) donnent le mélange double avec l'alcool à 90° (ou à titre compris entre 90°5 et 89°2) et que, pour des proportions de mélange identiques, les températures de miscibilité respectives, de ces divers liquides, présentent, entre elles, de grandes différences.

Les produits à expérimenter sont séchés sur le chlorure de calcium et leur dessiccation est vérifiée par l'alcoolate de baryte. En mélangeant 5 cmc d'hydrocarbure avec 5 cmc d'alcool, de titre exactement connu, et, voisin de 90°, on constate que les liquides, tels que la ligroïne et les essences de pétrole donnent seuls des températures de miscibilité réalisables, c'est-à-dire, comprises entre 0° et + 50°, tandis que, pour ces proportions de mélange, les températures du benzène, du toluène et des xylènes, sont en dehors des limites pratiques. Pour les réaliser, il faut changer les pro-

(1) Rosset. — Revue de Chimie Analytique, T. 18, p. 260.

portions du mélange et prendre, pour les xylènes et le toluène, 10 cmc pour 5 d'alcool et, pour le benzène, 15 cmc et 5 d'alcool. La différenciation est donc des plus nettes.

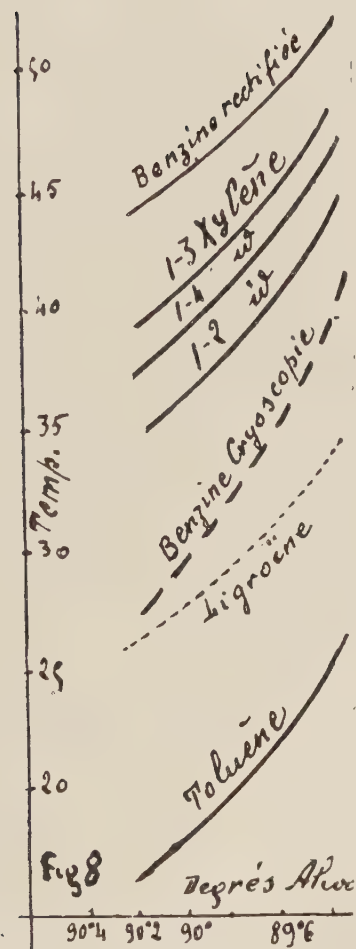
De plus, les courbes obtenues pour l'ortho, le méta et le paraxylènes, présentent entre elles des différences de plusieurs degrés ; il en est de même pour le toluène, et le toluène additionné de 5 o/o de benzène ; pour le benzène, et le benzène additionné de 5 o/o de toluène ou de 5 o/o de ligroïne.

Ces premiers résultats, dont le détail est donné par les courbes de miscibilité ci-contre (fig. 8) laissent entrevoir, par la détermination des températures de miscibilité, du mélange alcool et hydrocarbure, une solution rapide et précise du problème important, de l'identification des différents liquides dénommés ligroïne, essence de pétrole, benzols à 90 o/o, 30 o/o, 10 o/o, benzine commerciale, benzine pure pour cryoscopie etc.

La méthode des courbes de miscibilité peut rendre de réels services, tant par sa rapidité d'exécution, sa précision et les faibles volumes de liquide à identifier, qu'elle nécessite.

J'ai toujours employé des produits rectifiés plusieurs fois, par mes soins, avec les meilleurs appareils à fractionnement de laboratoire, ou purifiés, par cristallisations successives.

Ces premiers résultats, dont l'étude approfondie fut interrompue par la guerre, présentent pour maintes raffineries de pétrole ou d'hydrocarbures et pour maints laboratoires, un réel intérêt.



Détermination de miscibilité des carbures benzéniques

	Alcool à 90°2	Alcool à 90°	Alcool à 89°8	Alcool à 89°5	Alcool à 89°4
10 C ³ carbure 5 C ³ alcool à diff. titres	toluène pur toluène 5 o/o benzène 1-2 xylène 1-3 xylène 1-4 xylène benzine rectifiée	16°3 15°6 17°5 16°6 36°3 40°8 38°8 45°5	19°4 18°4 38°3 42°8 41°0 47°2	22°0 21°0. 40°8 45°2 43°5 48°4	25°0 23°7 43°8 47°3 45°5 51°7
5 C ³ carbure 5 C ³ alcool	ligroïne	25°9 27°3	29°0	31°3	34°0
15 C ³ carbure 5 C ³ alcool	benzine cryoscopie benzine 5 o/o toluène benzine 5 o/o ligroïne	27°2 28°3 29°3	29°6 30°5 31°6	32°5 33°3 34°5	35°6 36°6 37°5
					39°5 41°3 42°6

MM. Chavanne et Simon ont publié, aux Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris en 1919, une série de notes sur la température critique de dissolution (T C D) des carbures acycliques, des carbures cycliques dans l'aniline et préconisé, par ce même procédé, une méthode d'analyse des essences de pétrole.

Ils définissent la T C D (Température critique de dissolution) comme il suit :

« Lorsque deux liquides ne sont pas entièrement miscibles, à la température ordinaire, il peut arriver et, c'est un cas assez général, qu'ils le deviennent à une température plus élevée ; cette température dépend de leur proportion. Mais il y a une température au-dessus de laquelle, le mélange devient homogène quelque soit sa composition. Cette température est la température critique de dissolution, la T C D. »

D'après MM. Chavanne et Simon les hydrocarbures suivants donneraient avec l'aniline (?) les T C D :

Isopentane	T C D = 77°
Pentane	72°
Isohexane	73°8
Hexane	69°
Isooctane	74°
Octane	72°
Cyclopentane	18°
Méthylcyclopentane	35°
Cyclohexane	31°
Diméthylcyclopentane	45°
Méthylcyclohexane	41°
Diméthylcyclohexane	49°

Le benzène, le toluène et les xylènes étant entiè-

rement miscibles avec l'aniline MM. Chavanne et Simon prennent, comme moyenne, 71° pour les carbures acycliques, $74^{\circ}4$ pour les carbures acycliques, renfermant un groupe CH_3 , substitués en β et montrent la structure spéciale des carbures aromatiques (miscibilité parfaite avec l'aniline) envisagée comme une véritable fonction chimique.

Cette fonction disparaît pour les produits de leur hydrogénation, le cyclohexane donnant une T C D 31° notamment inférieure, à celle de l'hexane normal.

Les substitutions méthylées de ces carbures cycliques montrent des accroissements de T C D notables,

Ces différents carbures ont été préparés par MM. Chavanne et Simon par les procédés qu'ils indiquent par leur note du 30 Juin 1919 ⁽¹⁾.

La méthode d'analyse des essences par la T C D est la détermination globale des constituants aromatiques (Ar) et des cycliques saturés (C) de l'essence.

Leur mode opératoire est le suivant :

L'appareil est un simple tube à essai fermé par un bouchon muni d'un thermomètre à réservoir fin permettant d'évaluer une température de $0^{\circ}1$ à $0^{\circ}2$.

Après y avoir introduit, 0 cmc 5 d'aniline pure, on ajoute peu à peu l'essence, au moyen d'une pipette graduée en 1/10. Après chaque addition, on provoque, en chauffant, la miscibilité, et note au refroidissement la température d'apparition du trouble. Par additions successives d'essence, on détermine la valeur maximum de la température de trouble, c'est la température critique T_1 .

On détermine T_2 , la température critique de

(1) En particulier, procédé au noir de platine, de M. Vavon.

l'essence, après lui avoir enlevé les carbures aromatiques par agitation avec un mélange sulfonitrique froid, puis les produits nitreux, par l'acide sulfurique concentré.

La teneur en carbures aromatiques sera donnée par :

$$Ar = K (T_2 - T_1)$$

formule applicable seulement pour les teneurs de 15 à 20 0/0, $K = 1,18$.

La teneur en carbures cycliques saturés sera donnée par :

$$C = \frac{T_A - T_2}{T_A - T_C} (100 - Ar)$$

T_A = T C D des carbures acycliques de l'essence.

T_C = T C D des carbures cycliques saturés.

Les valeurs K , $T_A - T_2$ pouvant, pour un groupe d'essence, être déterminés une fois pour toutes.

La teneur en carbures acycliques sera :

$$A_C = 100 - Ar - C$$

MM. Chavanne et Simon indiquent, que l'aniline employée, est le produit pur, fraîchement distillé et qu'ils la contrôlent, au moment de s'en servir, en prenant sa T C D avec un échantillon de cyclohexane pur, réservé à cet usage; de plus, si la valeur obtenue s'écarte de la T C D habituelle, il n'y a, qu'à se servir quand même, de cette aniline en faisant une correction.

Qu'il me soit permis de dire, que la méthode préconisée par MM. Chavanne et Simon est analogue à celle de Crismer, que j'ai indiquée au chapitre des matières grasses ; qu'en Miscibilité, il faut avant tout déterminer une base type, immuable, contrôlée par d'autres bases, plus strictement définies.

La température de miscibilité, alias T C D, est des plus sensibles à des traces d'humidité et à de faibles variations des proportions des liquides en expérience. Or, il est difficile de mesurer, avec précision à la pipette, 0 cmc 5 d'un liquide, tel que l'aniline.

J'exposerai ultérieurement que, dans l'obtention d'un liquide type, voire même nitrobenzène ou aniline, parfaitement desséchés, les portions du distillat, passant à point d'ébullition fixe, présentent des différences de températures de miscibilité entr'eux et qu'il convient, par une équation, de faire un mélange déterminé, afin d'obtenir le produit type, en se gardant de tout facteur de correction.

De plus, il est de rigueur de contrôler le produit type par un autre liquide, parfaitement défini et contrôlable lui-même, par une base nettement déterminée (par ex. alcool à titre déterminé par la densité). Le cyclohexane pur ne donne, au point de vue miscibilité, aucune garantie, s'il n'est identifié lui-même par un produit nettement déterminé. Une seule détermination de T C D laisse toujours sujet à caution, il n'en est pas de même pour une série, c'est-à-dire une courbe.

M. N. Chercheffsky a indiqué (Comptes-Rendus 1910, T. 150) pour la détermination de la provenance d'un naphte, ou de ses dérivés, une méthode d'analyse basée, sur la température critique de dissolution (TCD), sur la température de trouble (T T) et sur certaines caractéristiques physico-chimiques.

La T C D étant : « la température à laquelle une solution d'un produit dans un dissolvant approprié (alcool à 96°5) obtenue par chauffage à volumes égaux

en tube scellé, jusqu'à limpidité, se trouble par refroidissement ».

La T T étant : « la température à laquelle une solution d'un produit dans un dissolvant approprié (anhydride acétique), mélangés au préalable à volumes égaux, et chauffés *en tube ouvert*, jusqu'à limpidité, se trouble par refroidissement ».

M. N. Chercheffsky revendique (Annales de Chimie Analytique, février 1921) la priorité incontestable de l'application méthodique, pour l'analyse et l'examen des hydrocarbures, des constantes T C D et T T de la méthode nouvelle, indiquée par MM. Chavanne et Simon ; regrettant que ces Messieurs ne se soient pas, au préalable, documentés sur la bibliographie de la question traitée par eux.»

Dans un autre ordre d'idées, MM. Dubrissay, Tripier et Toquet (C-R, T. 167-26) ont repris les travaux de Rothmund sur la miscibilité réciproque de l'eau et du phénol. Ils ont trouvé, que le coefficient de miscibilité est nettement accru, par la dissolution, dans la phase aqueuse, de bases alcalines.

L'action des bases alcalino-terreuses, bien que moins marquée, est analogue. Par contre, les acides et les sels d'acides forts, au lieu d'accroître, diminuent le coefficient de solubilité.

Les carbonates alcalins, malgré des phénomènes d'hydrolyse, agissent dans le même sens que les acides forts.

CHAPITRE II

Alcoométrie.

Au cours de mes recherches, sur la préparation d'un acétone type, donnant dans mes expériences des températures pratiques de miscibilité, j'ai remarqué l'extrême sensibilité de la méthode des courbes de miscibilité, pour déceler des traces d'eau.

C'est ainsi, qu'en prenant 10 cmc de pétrole type pour 20 cmc d'acétone, j'ai obtenu, pour des teneurs en eau de cette dernière substance, variant de 0,1 à 1 0/0, des différences de plus de 10 degrés, pour les températures de miscibilité.

On peut donc, par la méthode des courbes de miscibilité doser l'eau contenue dans certains liquides et, par suite, déterminer les degrés alcoométriques.

Dosage de l'eau dans l'acétone.

J'ai établi une courbe de contrôle, en partant de l'acétone type, que j'ai indiquée et, qui peut être considérée, comme le terme ultime de déshydratation de ce liquide ; j'ai ensuite préparé, en ajoutant à cette acé-

tone type les quantités voulues d'eau, des acétones à 0,1 - 0,2 - 0,3 etc., 10/0 d'eau et déterminé les températures de miscibilité en prenant 10 cmc de pétrole type et 20 cmc de chacun de ces produits.

Les résultats, indiqués au tableau ci-contre, montrent l'extrême sensibilité de la température de miscibilité à la teneur en eau. Pour d'autres liquides, le même processus peut être appliqué et son importance est réelle.

Acétone type				+ 1°
Acétone 0,1 0/0 d'eau				+ 2°
» 0,2 »	»	»		+ 3°
» 0,3 »	»	»		+ 4°1
» 0,5 »	»	»		+ 6°3
» 0,8 »	»	»		+ 9°2
» 1,0 »	»	»		+ 11°3

Alcoométrie.

Pour réaliser une méthode générale d'alcoométrie, c'est-à-dire, s'adressant à des termes d'hydratation nettement différents, il convenait, de changer le processus déjà indiqué et, de trouver, soit de nouveaux liquides types, soit des mélanges permettant encore des températures de miscibilité réalisables, malgré la variation importante de la teneur en eau.

Dans de premiers essais, j'ai pu établir une méthode d'alcoométrie pour des alcools compris en 100 et 27° alcoométriques, en employant trois courbes et trois proportions de mélanges différentes :

1°) Pour les alcools compris entre 100 et 90° alcoométriques :

20 cmc d'acétone type + 5 cmc de pétrole type et 5 cmc d'alcool.

2°) Pour les alcools compris entre 90 et 65° :

30 cmc d'acétone type + 5 cmc de pétrole type et 5 cmc d'alcool.

3°) Pour les alcools compris entre 65 et 27° :

50 cmc d'acétone type + 5 cmc de pétrole type et 5 cmc d'alcool.

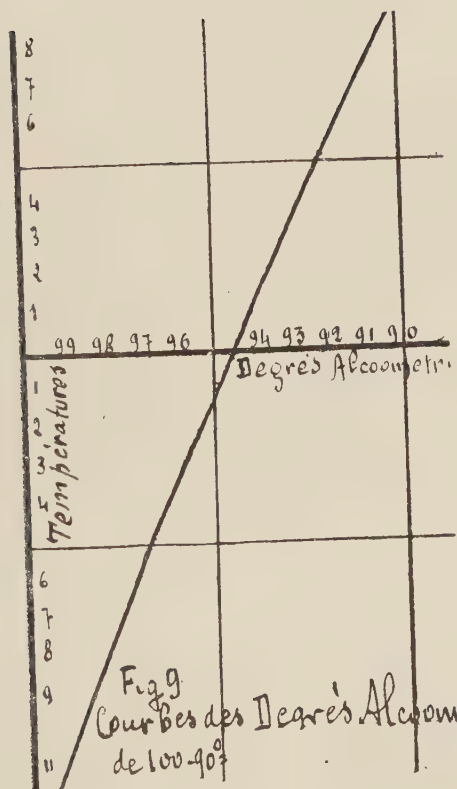
Les degrés alcoométriques des différents liquides ont été déterminés par la densité à 15° et l'alcoomètre officiel, type régie, gradué au 1/10 de degré.

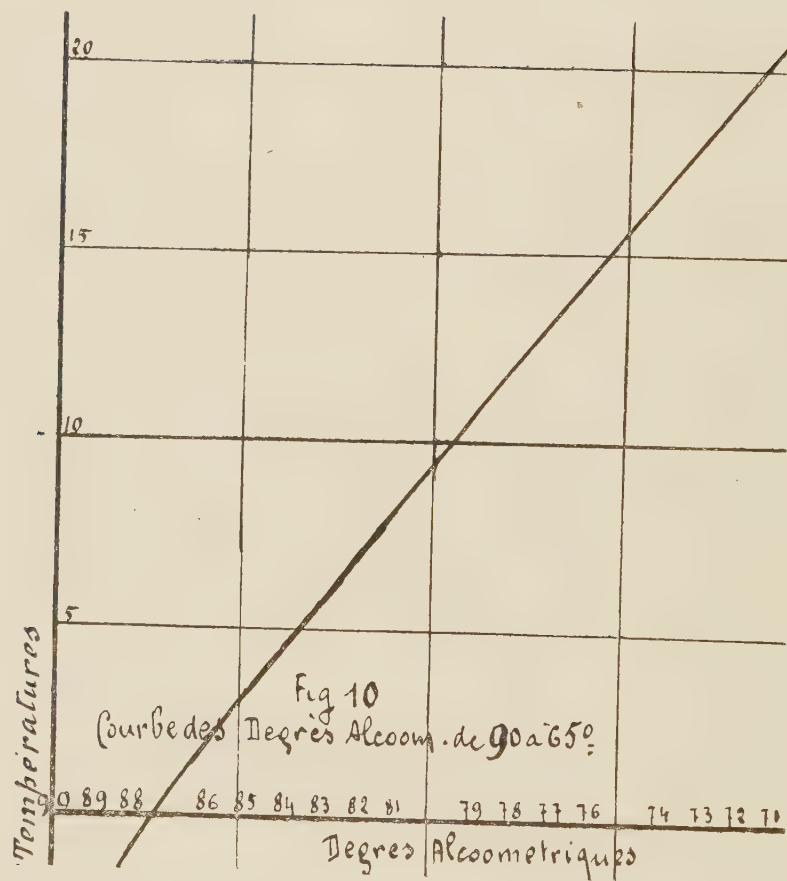
Les courbes de contrôle ci-contre (fig. 9, 10, 11) ayant été établies, avec le plus de rigueur possible, il convient, pour déterminer le degré alcoométrique, de prendre 5 cmc seulement de l'alcool à identifier ; de lui ajouter 5 cmc de pétrole type, puis 20 cmc d'acétone type et de déterminer par la technique, indiquée par M. Louïse, la température de miscibilité.

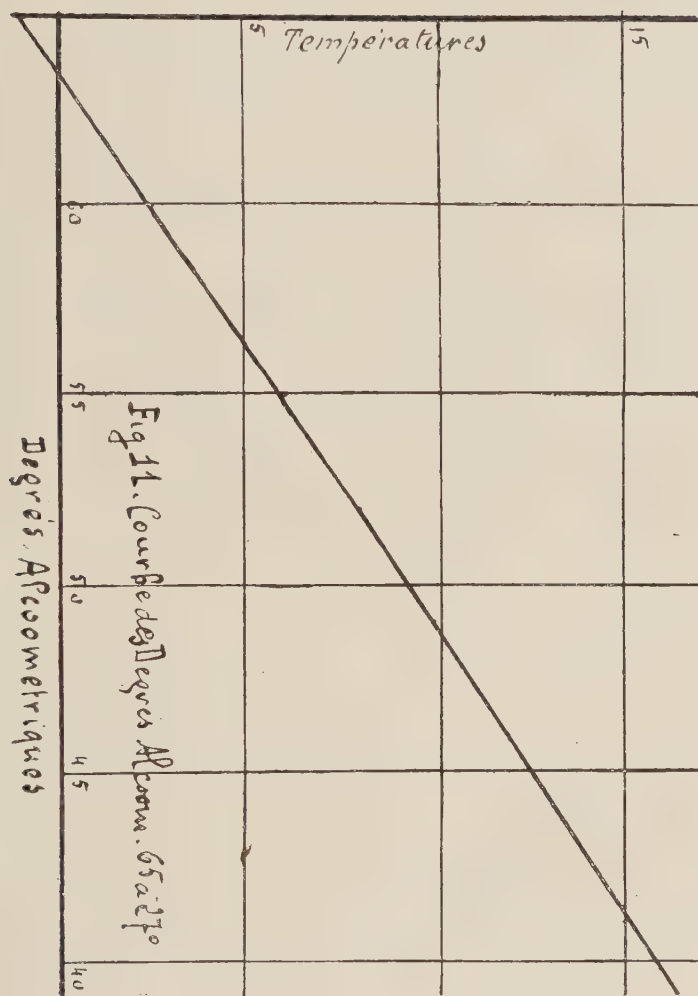
Deux cas peuvent alors se présenter :

1°) si la température de miscibilité est comprise entre + 11° et — 12°, le degré alcoométrique est compris entre 90 et 100°, et sa valeur exacte sera trouvée, en reportant, sur la courbe, que j'ai établie la température obtenue.

2°) si la température de miscibilité est supérieure à + 11°, le degré alcoométrique est inférieur à 90°, et il conviendra, pour le déterminer, de prendre les proportions indiquées pour la seconde courbe, c'est-à-dire, 30 cmc d'acétone, 5 cmc de pétrole et 5 d'alcool. (On







pourra bien entendu ajouter au mélange du 1^{er} essai, en refroidissant pour éviter des pertes par évaporation, 10 cme d'acétone, pour se trouver dans les conditions requises).

Les mêmes alternatives se présenteront pour ce nouvel essai.

1°) si la température de miscibilité est comprise entre -5 et $+28^{\circ}$, le degré alcoométrique est entre 90 et 65° et sa valeur exacte, déterminée par la courbe établie.

2°) si la température est supérieure à $+28^{\circ}$, le degré alcoométrique est inférieur à 65° et, pour le déterminer, il faudra prendre les proportions de mélange de la 3^e courbe.

Il est donc possible, avec une minime quantité d'alcool, de déterminer, avec rapidité et précision, son degré alcoométrique, à condition, qu'il soit compris entre 100 et 27° ; pour les titres inférieurs à 27° les températures de miscibilité ne sont pas pratiquement réalisables.

Cette méthode présente l'inconvénient de ne pas être générale, puisque les alcools à titre inférieur à 27° ne peuvent être déterminés ; de plus elle nécessite un mélange triple et des volumes de liquide, allant jusqu'à 60 cme.

Pour obtenir des meilleures conditions expérimentales, je me suis adressé à d'autres liquides, donnant le mélange double, avec des alcools à titres différents et, parmi eux, le nitrobenzène m'a donné des résultats intéressants.

Il convenait, tout d'abord, d'établir un nitroben-

zène type. Je l'ai préparé en partant du produit courant, que je purifie par distillation, conservant le distillat passant à 209-210°. Son identification est faite par des alcools à titre voisin de 90°. Ses caractéristiques sont les suivantes :

10 cmc de nitrobenzène type + 5 cmc alcool à :		
(90°8)	donnent une température de miscibilité de	+ 13°8
(90°2)	»	+ 15°8
(89°4)	»	+ 18°8
(88°2)	»	+ 23°5

La courbe ainsi obtenue permet facilement d'identifier un nitrobenzène nouvellement préparé.

Par une équation de mélange, analogue à celle que j'ai indiquée, pour l'obtention de l'acétone type, j'ai pu préparer le même nitrobenzène avec des nitrobenzènes donnant, dans les mêmes conditions expérimentales, des températures de miscibilité légèrement différentes, par suite de leur teneur en eau.

Soit, par exemple, un nitrobenzène donnant, avec l'alcool à 90°7, une température de miscibilité de + 15°, un autre donnant + 12°, le type indiquant + 13°5, l'équation de mélange :

$$\begin{aligned} 15 y + 12 x &= (x + y) 13.5 \\ x + y &= 10 \end{aligned}$$

fixe, ainsi que nous l'avons déjà vu, les proportions du mélange.

Le nitrobenzène, ainsi caractérisé, permet d'expérimenter sur les alcools, compris entre 95 et 65° alcoométriques, en prenant 10 cmc de nitrobenzène et 5 cmc d'alcool.

Pour réaliser les températures de miscibilité des

alcools compris entre 65 et 0° alcoométriques, il est indispensable d'ajouter, en doses variables, de l'acétone type. J'ai dû prendre pour les alcools compris entre 70 et 55° alcoom. 5 c³ alcool, 1 c³ nitrobenzène 1 c³ acétone

55 et 33°	»	5 c ³	»	1 c ³	»	3 c ³	»
33 et 20°	»	5 c ³	»	1 c ³	»	5 c ³	»
20 et 0°	»	5 c ³	»	1 c ³	»	7 c ³	»

Les alcools compris entre 90 et 100° donnent des températures convenables, en employant 2 cmc d'alcool et 10 du mélange acétone et pétrole (4 cmc acétone pour 1 de pétrole), qui, du reste, peut être préparé d'avance.

Malgré tous mes efforts et de nombreux essais, je n'ai pu arriver à de meilleurs résultats ; mais je puis néanmoins conclure, que la méthode, que j'indique, bien qu'elle ne puisse, avec un mélange unique, être appliquée à toutes les teneurs alcooliques, est susceptible de rendre d'appréciables services, dans maintes circonstances de prélèvement d'échantillons, où les quantités de liquide, à identifier, sont réduites. D'autant plus que, pour les eaux-de-vie de consommation courante (marcs, kirschs, calvados, rhums etc.) cette méthode est applicable, le coefficient non alcool (aldéhydes, éthers, extrait sec) n'influence pas, ainsi que je l'ai constaté, la température de miscibilité ; sans doute, à cause de la faible proportion de ces substances contenues dans les alcools considérés.

J'ai établi avec le plus grand soin, les courbes ci-contre, déterminant avec le plus de précision possible le titre des alcools expérimentés et m'astreignant à de nombreuses vérifications de ce travail.

Essais des Alcools Dénaturés

Les circulaires de la Direction Générale du Service des Contributions Indirectes prescrivent la dénaturation de l'alcool, par l'addition à l'alcool à 90°, de doses déterminées d'un dénaturant, composé de méthylène, d'acétone et de produits pyrogénés de la distillation du bois.

J'ai essayé, par la méthode de miscibilité, l'identification de ces produits, c'est-à-dire, la détermination de leur degré alcoométrique et de leur teneur en dénaturant.

J'ai tout d'abord, en employant le mélange nitrobenzène et alcool, obtenu, pour certains alcools dénaturés, des courbes de miscibilité concordantes entre elles ; mais par la suite (j'ai expérimenté sur une cinquantaine d'échantillons d'alcools dénaturés) il n'en fut plus de même ; bien que la composition des produits essayés, ainsi que je l'ai vérifié, fût en tous points conforme aux prescriptions fiscales.

J'expérimentai alors les dénaturants eux-mêmes, du type Régie, et, trouvai des différences dans leurs courbes de miscibilité respectives ; les températures de miscibilité étant trop sensibles aux légères variations, permises, dans la composition des dénaturants. Il n'en pouvait donc être autrement pour les alcools dénaturés, qu'ils servaient à préparer ; à moins, que ces derniers n'eussent été fabriqués qu'avec le même dénaturant ; or, ce cas n'est jamais réalisé dans la pratique commerciale.

Détermination des Températures de Miscibilité.

I. — Alcools de 100 à 90° alcoom. (fig. 9)

20 cmc acétone type, 5 cmc pétrole type, 5 cmc alcool.
Degrés alcoométriques Température de miscibilité

100	— 12°6
99	— 10°2
98	— 8°0
97.2	— 5°7
96	— 3°5
95	— 1°5
94	+ 1°0
93	3°2
92	5°4
91	7°6
90	9°4

II. — Alcools de 90 à 65° alcoom. (fig. 10)

30 cmc acétone type, 5 cmc pétrole type, 5 cmc alcool.
Degrés alcoométriques Température de miscibilité

90	— 5°5
89	— 2°7
88	— 0°9
87	+ 0°7
86	+ 2°0
85	3°3

Degrés alcoométriques	Température de miscibilité
84	+ 4°5
83	5°8
82	7°0
81	8°2
80	9°5
79	10°7
78	12°0
77	13°1
76	14°4
75	15°6
74	16°8
73	18°0
72	19°2
71	20°4
70	21°6
69	22°8
68	24°0
67	25°3
66	26°7
65	27°6

III. — Alcools de 65 à 27°. (fig. 11)

50 cmc acétone type, 5 cmc pétrole type, 5 cmc alcool

Degrés alcoométriques	Température de miscibilité
65	— 1°0
64	— 0°2
63	+ 0°5
62	1°1
61	1°8
60	2°5

Degrés alcoométriques	Température de miscibilité
59	+ 3°3
58	3°9
57	4°5
56	5°2
55	6°0
54	6°7
53	7°4
52	8°0
51	8°7
50	9°4
49	10°0
48	10°6
47	11°3
46	11°9
45	12°5
44	13°1
43	13°8
42	14°5
41	15°0
40	15°7
39	16°4
38	17°0
37	17°6
36	18°2
35	18°8
34	19°3
33	20°0
32	20°6
31	21°2
30	21°8
29	22°4
28	23°0

CHAPITRE III

1°. — Dosage du Camphre.

2°. — Identification complète de l'alcool camphré.

Les méthodes couramment employées, pour l'analyse de l'alcool camphré, sont :

1°) *Méthodes du Codex de la Pharmacopée française.*

a) *par précipitation.*

Elle consiste à précipiter le camphre, de sa solution alcoolique, par l'eau, et à le redissoudre, par l'addition d'un certain nombre de gouttes d'une solution de chloral (3 parties d'hydrate de chloral cristallisé, pour 1 partie d'eau.

A 15°, l'alcool à 90° contenant :

10 gr. de camphre 0/0 exigerait 65 gouttes de chloral

9 gr.	»	61	»	»
8 gr.	»	56	»	»
7 gr.	»	51	»	»
6 gr.	»	48	»	»
5 gr.	»	44	»	»
4 gr.	»	39	»	»

Cette méthode n'est donc que très approximative.

b) par la déviation polarimétrique.

L'alcool camphré officinal examiné au polarimètre dans un tube de 20 cm doit donner une déviation à droite, voisine de 6°30 à la température de 15°, (Codex 1908).

Or si l'on cherche à déterminer à quelle teneur en camphre correspond cette déviation, en appliquant la formule classique

$$(1) \alpha_D = \frac{\alpha \times 100}{l \times d \times p}, \text{ dans laquelle :}$$

α est la rotation observée (les minutes étant transformées en fractions décimales de degrés.

100, volume de la solution.

l , la longueur du tube en décimètre.

d , la densité.

p , le poids en camphre.

α_D , le pouvoir rotatoire du camphre.

$$\text{On a donc : } p = \frac{100 \times \alpha}{2 \times d \times \alpha_D}$$

$$p = \frac{100 \times 6.50}{2 \times 0,840 \times 43} = 8 \text{ gr. } 95$$

Il s'en suit, que, par application de la formule (1), la proportion de camphre de la solution officinale à 10 o/o correspond à 8 gr. 95.

Ce point étant établi, pour examiner un alcool camphré, il suffit de prendre la rotation de cette solution alcoolique à la température de 15° dans un tube de 20 cm.

En admettant que l'on ait obtenu $\alpha = 5^{\circ}20$ avec une densité de 0,840, on a :

$$p = \frac{100 \times 5,33}{2 \times 0,840 \times 43} = 7 \text{ gr. } 36$$

Si pour la teneur en camphre calculée, d'après la formule (1), on adopte le chiffre 8,95 o/o, le déficit en camphre sera de 1,59 o/o.

2°. — *Méthode par évaporation et méthode de M. Marqueyrol* ⁽¹⁾.

Dans l'emploi de cette méthode, il faut tenir compte de la grande volatilité du camphre, même à la température et à la pression ordinaire, et les résultats ne sont qu'approchés.

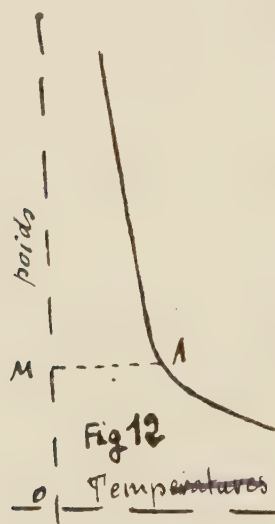
M. Marqueyrol a signalé une méthode suffisamment exacte, qui consiste à évaporer la solution camphrée (la prise d'essai ne doit contenir que quelques décigrammes de camphre) dans un dessiccateur, sur acide sulfurique.

Quand le volume de la solution est réduit à quelques cmc, on détermine rapidement le poids de la solution, en appliquant, pendant la pesée, une plaque de verre rodée sur le cristalliseur, on replace la dissolution sous le dessiccateur et l'on prend son poids à intervalles déterminés, suffisamment courts.

Si l'on construit une courbe en portant les températures en abscisse et les poids correspondants en ordonnée, on obtient une courbe indiquée par la fig. 12. Le coude A est brusque, très net, l'ordonnée O M est dès lors déterminée. L'expérience montre, que cette

(1) Marqueyrol. — Revue de Chimie Analytique, Juin 1901.

ordonnée O M représente le poids de camphre contenu dans la solution.



On voit donc, que la détermination de la richesse alcoolique et de la teneur en camphre ne pouvaient être données, par ces différents procédés, avec exactitude et précision ; je crois avoir comblé cette lacune, par l'emploi des courbes de miscibilité, la comparaison des résultats, obtenus par cette méthode, avec ceux relatifs aux autres procédés, le prouvera aisément.

Dosage du Camphre. (1)

J'ai constaté, que la température de miscibilité de deux liquides était influencée, par la dissolution,

) Rosset. — Revue de Chimie Analytique, T. 18, p. 49.

dans l'un des liquides, d'une certaine quantité d'un soluble ; les différences, qui en résultent, sont proportionnelles, aux doses dissoutes dans un même volume, et en permettent, par suite, le dosage.

Ainsi, pour le mélange alcool à 90° et nitrobenzène, la dissolution de 10 gr. de camphre pour 100 d'alcool, donne une différence de 2°, différence, dont la valeur augmente, si l'on emploie d'autres liquides, que le nitrobenzène. Le maximum, 20°, est donné par le mélange alcool et essence de térébenthine. Certes, l'essence de térébenthine, distillant à 156 - 158°, sous pression normale, doit être considérée, plutôt comme un mélange, que comme un corps nettement défini. Cependant, purifiée dans certaines conditions, elle peut constituer un liquide type, facile à reproduire, caractérisé avec de l'alcool à 90°, par une courbe de miscibilité toujours identique. J'ai donc pensé, pouvoir l'employer judicieusement, pour doser le camphre dissous dans un alcool à titre déterminé.

J'ai tout d'abord réalisé ce dosage et appliqué ensuite la méthode, à l'identification complète d'un alcool dit camphré, c'est-à-dire, la détermination du degré alcoométrique et celle de sa teneur en camphre, problème jusqu'alors délicat et, de plus, d'actualité, par suite des nouvelles prescriptions du Service de la Répression des Fraudes Pharmaceutiques.

Préparation de l'Essence de Térébenthine type.

L'essence de térébenthine commerciale est, après neutralisation sur le carbonate de soude anhydre, distillée au tube rectificateur Otto à 3 boules. Le distillat

passant de 158 à 159° est seul recueilli, desséché ensuite, complètement sur le chlorure de calcium récemment fondu. Il constitue le produit type, que j'ai identifié par la déviation polarimétrique et par les températures de miscibilité, qu'il donne avec un alcool à titre déterminé ; mais voisin de 90° alcoométriques, c'est-à-dire pour

5 cmc d'essence de térébenthine et 20 cmc d'alcool à

90°1 alcool. + 29°9

90°2 » + 38°5

89°6 » + 43°3.

89°2 » + 41°4

L'essence de térébenthine type, ainsi nettement caractérisée, est des plus faciles à reproduire. Certes, au cours de nouvelles préparations, les produits obtenus auront, quelquefois, des températures de miscibilité différentes de celles du produit type, par suite de variations très légères, dans leur degré de déshydratation ; mais, par la règle des mélanges, déjà indiquée, il sera facile de reproduire le liquide type.

Dosage du Camphre dissous dans l'Alcool à 90°.

Le Codex de la Pharmacopée Française prescrit pour la composition de la Teinture de Camphre concentrée ou alcool camphré, les doses suivantes :

Camphré 100 gr.

Alcool éthylique à 90° 900 gr.

J'ai établi la courbe de miscibilité de l'alcool ainsi préparé, en ajoutant à un volume fixe (5 cmc) d'essence de térébenthine type, des doses croissantes

de cet alcool. J'ai déterminé ensuite les mêmes courbes, pour les alcools à 89, 90 et 91° purs, puis, enfin, celles qui correspondent à un alcool à 90°, contenant des doses de camphre variant de 1 à 10 gr. (seules doses intéressantes commercialement).

Les différences de température de miscibilité sont de l'ordre d'environ deux degrés, pour une variation de 1 gr. dans la teneur en camphre, sans qu'il y ait une proportionnalité très rigoureuse.

Dans mes essais, le degré alcoométrique des alcools purs a été déterminé par la densité à 15° (méthode ordinaire du flacon) avec correspondance en degrés alcoométriques par la Table publiée au Journal Officiel du 30 décembre 1884. La détermination par l'alcoomètre, même avec correction de température, n'étant pas suffisamment précise, comme je l'ai constaté au cours de mes essais.

Le camphre, dont je fis usage, fut le camphre commercial, purifié par plusieurs sublimations et séché sous vide, sur acide sulfurique, pendant deux jours ; il donnait comme déviation $\alpha_D = 43^{\circ}30$.

Pour la préparation des divers alcools camphrés à expérimenter, je procédai comme il suit :

pour l'alcool camphré à				
10 gr., 10 gr.	de camphre dissous dans	90 gr.	d'alcool à	90°
9 gr., 9 gr.	»	»	91	»
8 gr., 8 gr.	»	»	92	»
5 gr., 5 gr.	»	»	95	»
1 gr., 1 gr.	»	»	99	»

J'ai déterminé les températures de miscibilité de

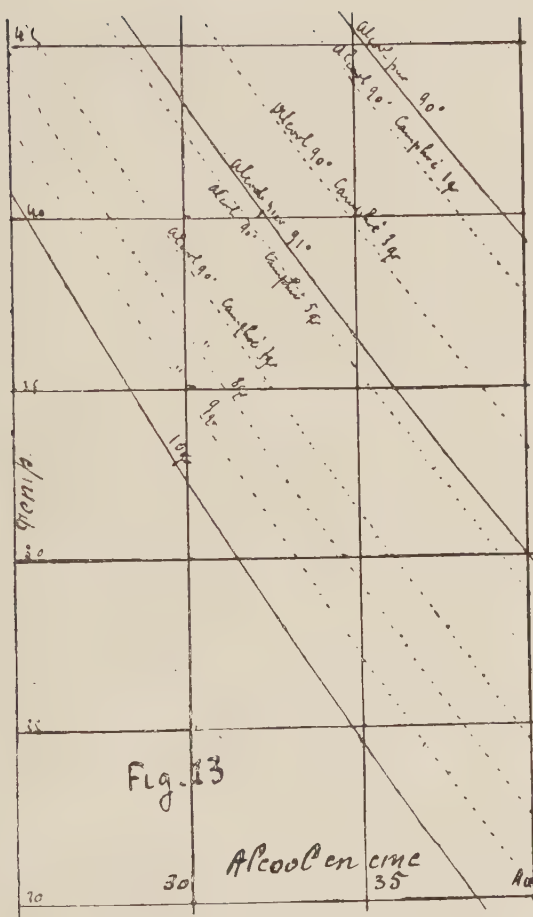
ces différents produits, en prenant, ainsi que je l'ai déjà indiqué, 5 cmc d'essence de térébenthine type et des volumes d'alcool de 25, 30, 35, 40, 45 cmc.

la miscibilité n'étant réellement très nette, que pour des volumes compris entre ces limites.

L'ensemble de mes résultats, et les courbes (fig. 13) qui les traduisent, montrent, qu'il est possible de déterminer, par la température de miscibilité, le teneur en camphre d'un alcool à 90° alcool.

Il suffit, en effet, d'ajouter à 5 cmc d'essence type un volume de cet alcool soit de 25, 30, 35 ou 40 cmc, de déterminer en quelques minutes sa température de miscibilité, de porter sa valeur sur les courbes que j'indique (fig. 13) et de voir à quelle teneur en camphre, elle correspond.

Supposons, que le volume d'alcool employé soit de 30 cmc et la température de miscibilité trouvée 36°5 : les 2 axes de coordonnées 30 cmc et 36°5 se coupent sur la courbe de l'alcool à 90° alcool, renfermant 8 gr. de camphre. L'alcool essayé, à condition d'être à 90° alcool., ne contient que 8 gr. de camphre et n'est pas conforme aux prescriptions du Codex.



*Déterminations des Températures de Miscibilité
des mélanges essence de térébenthine et alcools (Fig. 13)*

5 cmc d'essence et volumes variables d'alcool.
Températures de Miscibilité.

Volumes d'alcool	alcool pur à 89°	alcool pur à 90°	alcool pur à 91°
25 cmc	»	»	50°7
30 cmc	»	52°	43°4
35 cmc	53°	45°4	36°4
40 cmc	47°	39°2	29°9
45 cmc	41°2	33°3	23°8

*Températures de Miscibilité
de l'alcool à 90° renfermant en camphre*

Volumes d'alcool	1 gr. 0/0	3 gr. 0/0	5 gr. 0/0	7 gr. 0/0	8 gr. 0/0	9 gr. 0/0	10 g. 0/0
25 cmc			49°9	46°4	44°3	42°7	40°5
30 cmc	50°5	46°6	42°5	38°6	36°5	34°7	32°1
35 cmc	43°9	39°6	35°5	31°3	29°2	27°2	24°5
40 cmc	37°5	33°2	28°8	24°5	22°4	20°2	17°6
45 cmc	31°6	27°0	22°7	18°2	16°0	13°6	11°0

Cependant, il est à remarquer, que dans la pratique commerciale, il est difficile d'exiger, qu'un alcool, marquant 90° alcoométriques conservât ce titre ; des variations, même faibles dans son degré, auraient donné lieu, par la méthode de dosage, que je viens d'indiquer, à des erreurs sur la proportion de camphre, qu'il renferme.

De plus, la dérogation aux prescriptions du Codex peut se faire aussi bien, sur la proportion de camphre, que sur la richesse alcoolique. J'ai donc été dans l'obligation de parfaire ma méthode, en déterminant ces deux facteurs; afin, que l'identification fut complète, rigoureuse et, de trouver un mélange, qui donnât des températures de miscibilité très sensibles, à la variation du degré alcoométrique et peu, à celle de la teneur en camphre. Ce mélange permettait de déterminer, par un premier essai, le degré alcoométrique approximatif du produit à examiner; puis, au moyen d'un autre mélange, dont les températures de miscibilité étaient surtout influencées par la teneur en camphre, de préciser les indications obtenues.

J'ai trouvé, que ces deux conditions étaient réalisées par le mélange nitrobenzène et alcool camphré et par le mélange essence de térébenthine et alcool camphré. Le premier de ces mélanges ne donne, en effet, qu'une différence de deux degrés entre les températures de miscibilité d'un alcool pur et du même alcool renfermant 10 gr. de camphre pour cent; tandis que, dans l'emploi du second, la différence atteint 20°.

J'ai donc établi deux systèmes de courbes :

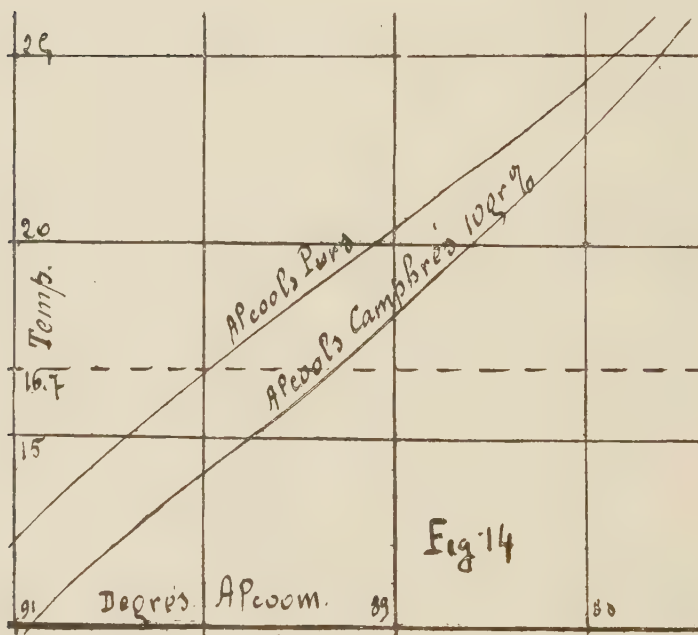
1^o) par le mélange nitrobenzène et alcool, celles des alcools purs à différents titres et de ces mêmes alcools renfermant 10 gr. de camphre pour 100; (fig. 14).

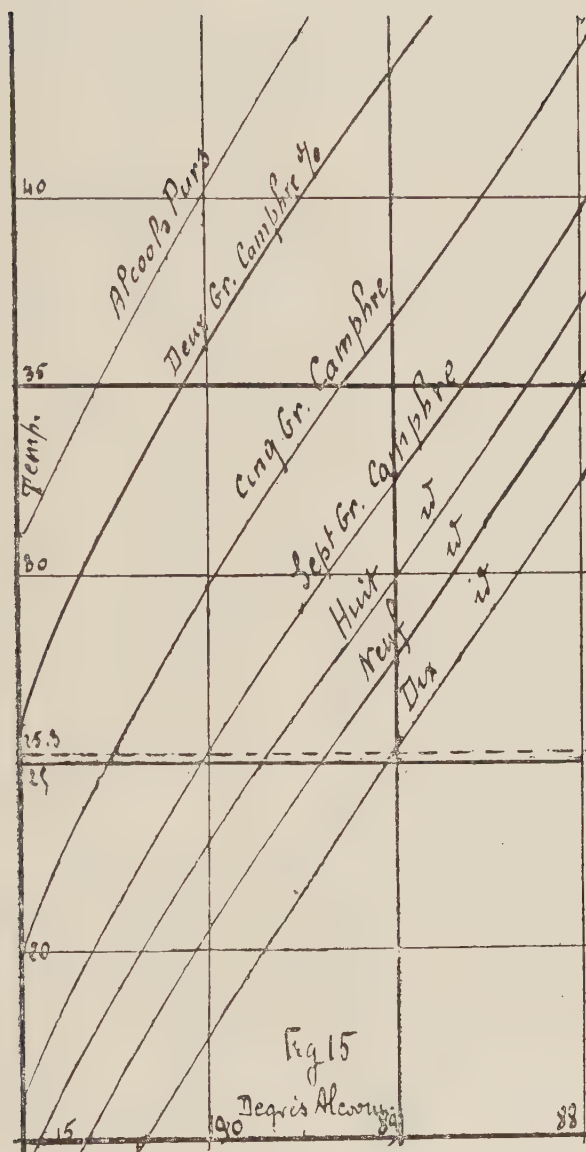
2^o) par le mélange essence de térébenthine et alcool, celles des alcools purs et des mêmes alcools renfermant des doses de camphre comprises entre 1 et 10 grammes pour 100 (fig. 15).

De ces courbes de contrôle dépendront les résul-

tats obtenus, elles ont donc mérité toute mon attention.

En prenant, dans un premier essai, 10 cmc de nitrobenzène type déjà défini et 5 cmc d'alcool, puis dans un deuxième essai, 5 cmc d'essence de térébenthine type et 20 cmc d'alcool, j'ai obtenu des résultats que les tableaux ci-contre et les courbes (fig. 14 et 15) traduisent.





*Détermination des Températures de Miscibilité
des mélanges nitrobenzène et alcools (fig. 14).*

Degrés alcoo- métriques	Densités	Températures de miscibilité	
		des alcools purs	des alcools à 10 gr. de camphre o/o
91°2	83007	11°0	8°
91°1	83053	11°5	9°
91°0	83095	12°0	9°8
90°80	83149	13°0	10°2
90°75	83170	13°4	10°8
90°55	83231	14°6	11°6
90°40	83282	15°0	12°4
90°05	83396	16°2	13°5
89°90	83458	16°8	14°4
89°65	83533	17°7	15°2
89°50	83579	18°4	16°2
89°35	83620	18°9	16°7
89°17	83669	19°6	17°4
88°63	83854	21°9	20°0
88°0	84061	24°5	23°0
87°55	84201	26°4	25°3
87°10	84434	29°6	28°6

*Déterminations des Températures de Miscibilité
des mélanges essence de térébenthine et alcools. (fig. 15).*

Températures de miscibilité des

Degrés alcométriques	Densités à 15°	Alcools purs	Alcool à 10 gr.	Alcool à 9 gr.	Alcool à 8 gr.	Alcool à 7 gr.	Alcool à 4 gr.	Alcool à 2 gr. de camphre 0/0
91°2	83007	29°2	7°3	9°6	11°6	14°0	17°7	23°0
91°1	83053	30°0	8°8	»	»	»	»	»
91°0	83095	30°6	9°3	11°3	13°6	15°8	20°0	26°4
90°8	83149	33°4	11°2	14°0	16°0	18°2	22°6	20°5
90°75	83170	33°8	12°4	14°6	16°6	18°8	22°8	28°8
90°55	83231	36°0	14°0	16°4	18°5	21°2	25°2	31°4
90°40	83282	37°3	15°4	17°6	19°8	22°3	26°0	32°5
90°05	83396	39°6	17°8	20°2	22°6	25°0	29°0	35°5
89°90	83458	40°8	19°0	21°3	23°7	26°0	30°2	36°7
89°65	83533	42°9	20°4	23°0	25°4	27°8	32°2	38°7
89°50	83579	44°2	21°8	24°3	26°4	29°0	33°0	39°8
89°35	83620	44°9	23°0	25°0	27°5	30°0	34°5	41°1
89°17	83669	46°6	24°4	26°8	28°7	31°4	35°9	42°4
88°63	83854	»	28°0	30°2	32°5	34°9	39°6	46°8
88°0	84061	»	33°0	35°3	37°4	39°8	44°5	»
87°55	84201	»	36°4	38°4	40°6	43°2	47°5	»
87°1	84434	»	41°4	43°6	46°0	48°2	»	»

Mode d'emploi des courbes.

Les températures de miscibilité sont toujours déterminées par le processus indiqué dans la première partie.

Pour un alcool camphré quelconque à identifier, je prends les températures de miscibilité :

1°) par 5 cmc de cet alcool et 10 cmc de nitrobenzène type ;

2°) par 20 cmc de cet alcool et 5 cmc d'essence type.

Les valeurs obtenues sont reportées aux courbes respectives, que j'ai établies, et permettent la détermination du degré alcoométrique et de la teneur en camphre.

Ainsi soit un alcool camphré donnant au nitrobenzène une température de miscibilité de $+ 16^{\circ}7$ et à l'essence une de $+ 25^{\circ}3$.

Reportons-nous à la courbe nitrobenzène (fig. 14), l'abscisse $16^{\circ}7$ coupe la courbe des alcools purs et celle des alcools renfermant 10 gr. de camphre.

Elle correspond donc à la température de miscibilité des produits suivants, comme l'indique la courbe : alcool pur à $89^{\circ}95$, alcool à $89^{\circ}3$ à 10 gr. de camphre

pour 100 et de tous les produits camphrés compris entre les deux portions de courbe déterminées par les ordonnées $89^{\circ}95$ et $89^{\circ}30$ à savoir :

$89^{\circ}3$ à	10 gr. de camphre	0/0
$89^{\circ}4$ à	9 ou 8 gr.	»
$89^{\circ}5$ à	6 ou 7 gr.	»
$89^{\circ}6$ à	6 ou 5 gr.	»
$89^{\circ}7$ à	3 ou 4 gr.	»
$89^{\circ}8$ à	2 ou 3 gr.	»
$86^{\circ}9$ à	1 gr.	»
$89^{\circ}95$	pur.	

Nous obtenons ainsi une première indication, l'alcool à analyser est compris entre $89^{\circ}95$ et $89^{\circ}3$ alcoométriques.

Reportons-nous maintenant à la courbe essence de térébenthine (fig. 15) et notons, de même, les courbes coupées par l'abscisse $t^{\circ} = 25^{\circ}3$ concernant seulement les titres alcoométriques trouvés au premier essai, c'est-à-dire, $89^{\circ}95$ et $89^{\circ}3$.

Nous aurons les indications suivantes :

$89^{\circ}3$ à	9 gr.	de camphre
$89^{\circ}4$ à	8 gr. 8	»
$89^{\circ}5$ à	8 gr. 5	»
$89^{\circ}6$ à	8 gr. 2	»
$89^{\circ}7$ à	8 gr.	»
$89^{\circ}8$ à	7 gr. 5	»
$89^{\circ}9$ à	7 gr.	»

Comparons maintenant les deux tableaux obtenus et cherchons le type, qui se reproduit dans chacun d'eux avec le moins de différence, nous trouvons :

alcool 89°3 à	9 gr. de camphre
89°3 à	10 gr. »
89°4 à 8 ou 9 gr.	»
89°4 à	8 gr. »

Une courte vérification nous montre, que l'alcool à 89°3 et 10 gr. de camphre, correspondrait pour la courbe essence de térébenthine, à $t^{\circ} = 23^{\circ}5$, au lieu de $t = 25^{\circ}3$ obtenu dans l'essai et, que l'alcool à 89°3 à 9 gr. de camphre, indiqué par la courbe essence, ne correspondrait pas, sur la courbe nitrobenzène, à $t^{\circ} = 16^{\circ}7$, obtenu par l'essai; tandis que pour l'alcool à 89°4, renfermant 8 gr. 8 de camphre, il y a correspondance complète entre les deux indications données par l'essai et reportées aux courbes.

Notre alcool est donc à 89°4 et renferme 8 gr. 8 de camphre pour 100 gr. d'alcool camphré.

Pour un expérimentateur exercé, la détermination aura demandé à peine un quart d'heure et la quantité du produit à identifier nécessaire aura été de 25 cmc.

Afin de vérifier la précision de cette méthode et de comparer ses résultats à ceux obtenus par les méthodes usuelles, j'ai analysé une centaine d'échantillons d'alcools camphrés divers, préparés, soit par moi-même, soit par des personnes compétentes, intéressées par mes essais, et désireuses de les contrôler.

Les résultats obtenus ont confirmé la grande précision de la méthode par les courbes de miscibilité; tandis que les procédés, couramment employés, ne donnent que des résultats plus ou moins concordants, comme le montrent les quelques résultats suivants, pris au hasard, parmi beaucoup d'autres.

Résultats d'analyses comparatives.

I.) Détermination du degré alcoométrique d'un alcool pur.

I^{er} Echantillon.

a) par la densité et la correspondance en degré alcoométrique : densité à 15° = 0,83634 ; degré alcoométrique correspondant = 89°4.

b) par les courbes de miscibilité : température de miscibilité par l'essence de térébenthine + 44° ; degré alcoométrique correspondant 89°5 ; par le nitrobenzène + 18°7 ; degré alcoométrique correspondant = 89°4.

II^e Echantillon.

a) densité à 15° = 0,83377 ; degré alcoom. 90°2.

b) température de miscibilité par l'essence de térébenthine + 37°8 ; degré alcoométrique correspondant 90°3 ; par le nitrobenzène + 15°2 ; degré alcoométrique 90°4.

III^e Echantillon.

a) densité à 15° = 0,83811 ; degré alcoom. 88°8.

b) température de miscibilité par l'essence de térébenthine + 48°, d'où degré alcoométrique 88°9 ; par le nitrobenzène + 20°8 ; degré alcoométrique 88°9.

II.) Identification complète des alcools camphrés.

I.) Echantillon fait avec alcool à 89°4 et 8 gr.
7 o/o de camphre. $d = 8458g$.

Trouvé 1) par le polarimètre 5°55 camphre 9 g. 24 o/o

2) par évaporation	»	9 g. 40 o/o
--------------------	---	-------------

3) par les températures de miscibilité

$$\text{nitrobenzène} + 16^{\circ}7 \text{ } \} \text{ camphre o/o} = 8 \text{ gr. } 8$$

essence + 25°3 } degré alcoom. = 89°4

II.) Echantillon fait avec de l'alcool à 89°4 et 5 gr. 6 de camphre o/o. $d = 84246$.

Trouvé 1) par le polarimètre 3°40 camphre = 5 g. 0 0/0

2) par évaporation » = 5 g. 8 o/o

3) par les températures de miscibilité

nitrobenzène + 17⁰6 } d'où 1) alcool à 89³ et 6 gr.
de camphre 0/0

essence + 3106 12) alcool 89°4 et 5 g. camphre o/o

III.) Echantillon fait avec l'alcool à 90°2 et 8 gr.8
de camphre 0|0. d = 8437I,

Trouvé 1) par le polarimètre 5°40 camphre 7 g. 9 o/o

2) par évaporation	»	8 g. 4 o/o
--------------------	---	------------

3) par les températures de miscibilité.

nitrobenzène + 1207 } d'où alcool à 90°, camphre

essence + 19^o0 } 8,5 à 9 gr. 0/0

IV.) *Echantillon fait avec l'alcool à 90°2 et 5 gr. 7 de camphre 0/0. $d = 84025$.*

Trouvé 1) par le polarimètre 3°34 camphre 5 g. 0/0

2) par évaporation » 4 g. 6 0/0

3) par les températures de miscibilité.

nitrobenzène + 13°6 } d'où alcool à 90°30, camphre

essence + 25°8 } 5 gr. 5 ou 6 gr. 0/0

V.) *Echantillon fait avec l'alcool à 88°8 et 8 gr. 7 de camphre 0/0. $d = 84685$.*

Trouvé 1) par le polarimètre 5°50 camphre 8 g. 2 0/0

2) par évaporation » 8 gr. 0/0

3) par les températures de miscibilité

nitrobenzène + 19°3 } d'où alcool à 88°8, camphre

essence + 30°0 } 8 gr. 8 0/0

CONCLUSION

Les recherches, que je viens d'exposer montrent donc, que la méthode des courbes de miscibilité peut rendre de grands services, dans la détermination de certains éléments, par la faible quantité de réactifs mis en œuvre, la rapidité et la précision des mesures, qu'elle comporte.

C'est ainsi que j'ai pu :

I. — Identifier les pétroles, les essences de pétrole et les carbures benzéniques.

II. — Déterminer le degré d'hydratation de certains liquides et le degré alcoométrique des alcools.

III. — Réaliser le dosage du camphre dissous dans l'alcool, en indiquant une méthode, qui s'applique vraisemblablement au dosage d'autres corps dissous.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Nancy, le 20 Avril 1921.

P. PETIT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Nancy, le 21 Avril 1921,

CH. ADAM.

Membre de l'Institut.

DEUXIEME THÈSE

PROPOSITION

DONNÉE PAR LA FACULTÉ

COMBINAISONS DE L'AZOTE

AVEC LES MÉTAUX

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Nancy, le 20 Avril 1921.

P. PETIT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

Nancy, le 21 Avril 1921,

CH. ADAM.

Membre de l'Institut.

